

Синтез наноразмерных порошков диоксида циркония и композиций на его основе в термической плазме электродугового плазмотрона

А. В. Самохин, М. А. Синайский, Н. В. Алексеев, Р. Н. Ризаханов,
Ю. В. Цветков, И. С. Литвинова, А. А. Бармин

Получены нанопорошки ZrO_2 и композиций $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - Al_2O_3$ окислением дисперсного $ZrCl_4$ и его смесей с металлами (Mg, Al) кислородом в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением на базе электродугового плазмотрона. Изменение расхода $ZrCl_4$ и энтальпии потока плазмы позволяет получать нанопорошки с удельной поверхностью $18 - 32 \text{ м}^2/\text{г}$ (со средним размером зерна $33 - 58 \text{ нм}$). Получаемые нанопорошки являются полидисперсными, состоят из равноосных частиц округлой формы, и содержат $0,25 - 0,75 \text{ масс. \%}$ хлора. Зависимость содержания хлора в порошках от расхода хлорида циркония имеет экстремальный характер. Полученные нанопорошки ZrO_2 представляют смесь с приблизительно равным содержанием моноклинной и тетрагональных модификаций диоксида циркония. При окислении смеси $ZrCl_4$ и Mg в потоке кислородно-аргоновой плазмы получены нанопорошки композиции $ZrO_2 - MgO$ (10 мол. $\%$), с кубической структурой, идентифицированной как $Zr_{0,875}Mg_{0,125}O_{1,875}$. При окислении смеси $ZrCl_4$ и Al синтезированы нанопорошки композиции $ZrO_2 - Al_2O_3$ (30 масс. $\%$), фазовый состав которых представлен тетрагональной структурой ZrO_2 с примесью моноклинной при отсутствии каких-либо фаз Al_2O_3 , что может быть объяснено образованием в результате размерного эффекта неравновесного твердого раствора $Zr - Al - O$ с тетрагональной структурой.

Ключевые слова: нанопорошки, плазмохимический синтез, реактор, термическая плазма, диоксид циркония, тетрахлорид циркония, окисление, оксид магния, оксид алюминия.

Введение

Диоксид циркония находит широкое применение в различных технических приложениях, таких как — высокотемпературная керамика, термозащитные покрытия, твердые электролиты в топливных элементах и сенсорах, катализаторы [1, 2]. Значительное повышение эксплуатационных характеристик керамических материалов, в том числе и материалов на основе диоксида циркония, достигается при переходе размера кристаллитов в наноразмерную область порядка 100 нм и ниже [3 – 6]. Для создания таких материалов необходимы наноразмерные порошки, обладающие необходимым комплексом физико-химических характеристик. В результате выполненных в последние десятилетия исследований разработаны новые методы получения наноразмерных порошков диоксида циркония, в том числе и с введением стабилизаторов фазового состава. К ним относятся

многочисленные методы, включающие осаждение из растворов, термическое разложение соединений, золь-гель метод, испарение при воздействии высококонцентрированных потоков энергии и др.

Синтез в потоке термической плазмы электрических разрядов является наиболее универсальным методом получения нанопорошков элементов, разных неорганических соединений и композиций в контролируемой газовой атмосфере — инертной, восстановительной и окислительной.

Основные преимущества плазменного синтеза нанопорошков определяются:

- высокими скоростями плазменных процессов и малыми размерами реакционной аппаратуры;
- возможностью управления физико-химическими свойствами получаемых порошков в процессе плазменного синтеза и получения целевых продуктов с заданными характеристиками;
- использованием традиционного сырья;

— возможностью масштабирования с созданием промышленных установок с высокой единичной производительностью.

Энерготехнологические характеристики процессов получения нанопорошков свидетельствует о конкурентоспособности плазменного метода и широких возможностях его применения. Как показывают оценки, себестоимость нанопорошков, производимых по плазменным технологиям в производственных условиях, должна незначительно отличаться от себестоимости “традиционных” порошков данной номенклатуры, что позволяет рассматривать плазменные технологии как эффективный способ получения широкой номенклатуры нанопорошков в промышленном масштабе.

К настоящему времени выполнено значительное число исследований и разработок способов получения наноразмерных порошков диоксида циркония с использованием термической и неравновесной плазмы электрических разрядов [7 – 14].

Из результатов экспериментальных исследований следует, что применение термической плазмы электрических разрядов (дугового, ВЧ и СВЧ) обеспечивает возможность получения наноразмерных порошков ZrO_2 , в том числе стабилизированных оксидом иттрия, из разных видов цирконий-содержащего сырья.

Цель данной работы — исследование процесса получения нанопорошков диоксида циркония ZrO_2 , а также композиций на его основе — $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - Al_2O_3$ при окислении дисперсного тетрахлорида циркония $ZrCl_4$ и его смесей с порошками соответствующих металлов в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением [15] на базе электродугового плазмотрона, обеспечивающего генерацию кислородсодержащей термической плазмы.

Проведенные в работе исследования направлены на создание новой технологии получения нанопорошков на основе ZrO_2 , которая может быть реализована в промышленном масштабе с необходимым уровнем производительности.

Материалы и методика исследований

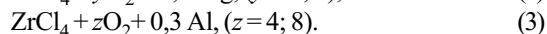
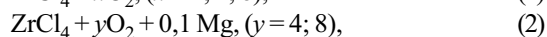
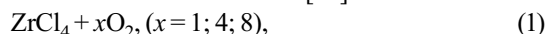
Сырьем в процессе является тетрахлорид циркония $ZrCl_4$ — промышленный продукт, используемый в производстве металлического циркония [16]. Температура кипения $ZrCl_4$ составляет 600 К, что гарантированно обеспечивает его полное испарение в потоке термической плазмы и исключает загрязнение целевого продукта включениями переработанного сырья.

В настоящее время электродуговые плазмотроны (ЭДП) являются наиболее эффективными устройствами для генерации термической плазмы. Созданы и эксплуатируются ЭДП мощностью от 1 кВт до нескольких МВт, обеспечивающие нагрев любых газов при энергетическом коэффициенте полезного действия до 90 % и ресурсе работы порядка 10^3 ч [17 – 19].

Плазменный реактор с ограниченным струйным течением [15] обладает практически неограниченным ресурсом работы, что имеет принципиальное значение при создании промышленного оборудования.

Термодинамический анализ процессов

Рассчитаны равновесные составы и термодинамические характеристики продуктов реакций с использованием программного комплекса ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в многокомпонентных системах [20]:



Расчеты выполнены в интервале температуры 400 – 5000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа.

Для реакций (2) и (3) принято, что оксиды $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - Al_2O_3$ образуют идеальные конденсированные растворы.

Система $Zr - Cl - O$

Из результатов расчетов следует, что в рассмотренном диапазоне параметров системы при $x > 1$ (реакция (1)) в интервале температуры 400 – 3500 К выход конденсированного ZrO_2 составляет практически 100 % (рис. 1). При более высоких температурах конденсированный ZrO_2 переходит в молекулярный пар, который далее диссоциирует с образованием ZrO и Zr (рис. 2). Таким образом, рассматриваемая реакция (1) не имеет термодинамических ограничений и может быть осуществлена с максимальным выходом целевого продукта в широком диапазоне температуры и соотношений реагентов.

Система $Zr - Mg - Cl - O$

В рассматриваемой системе зависимость выхода $ZrO_{2\text{конд}}$ от температуры (рис. 2) аналогична представленной для системы $Zr - Cl - O$. Полное превращение Mg в $MgO_{\text{конд}}$ происходит в диапазоне температур 550 – 1150 К, при более высоких температурах выход $MgO_{\text{конд}}$ заметно снижается и до температуры приблизительно 3000 К магний присутствует преимущественно в виде молекулярного пара $MgCl_2$,

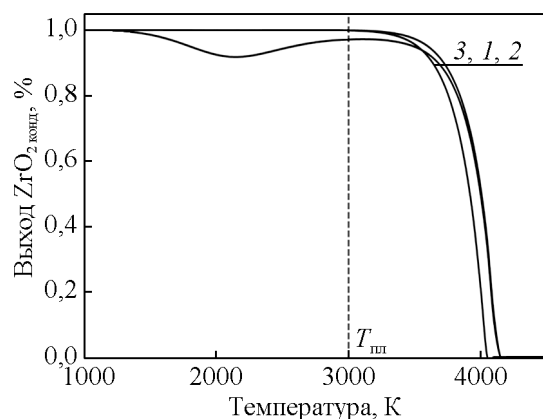


Рис. 1. Зависимость равновесного выхода $ZrO_{2\text{конд}}$ в реакции (1) от температуры при различных значениях x : 1 – 1, 2 – 4, 3 – 8.

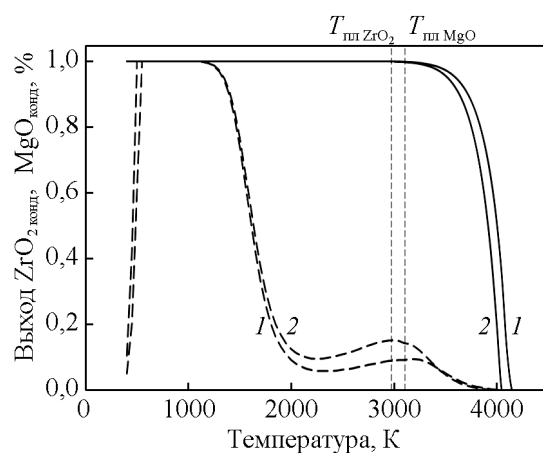


Рис. 2. Зависимость равновесного выхода $ZrO_{2\text{конд}}$ (сплошная линия) и $MgO_{\text{конд}}$ (пунктир) в реакции (2) от температуры при различных значениях y : 1 – 4, 2 – 8.

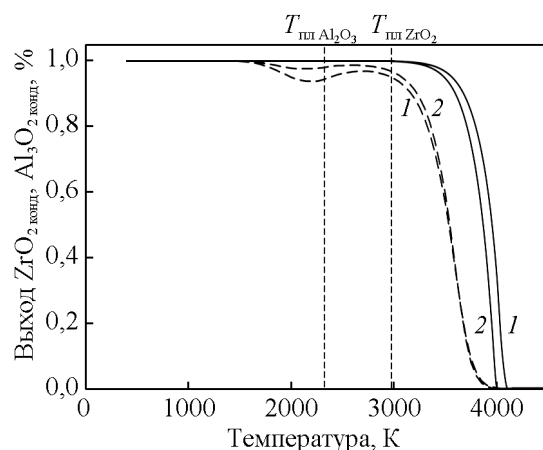


Рис. 3. Зависимость равновесного выхода $ZrO_{2\text{конд}}$ (сплошная линия) и $Al_2O_{3\text{конд}}$ (пунктир) в реакции (3) от температуры при различных значениях z : 1 – 4, 2 – 8.

который претерпевает диссоциацию при дальнейшем увеличении температуры. То обстоятельство, что максимальный выход оксида магния достигается в достаточно ограниченном диапазоне умеренных температур, а при быстром охлаждении из высокотемпературной области возможна конденсация паров хлорида магния должно учитываться при осуществлении реакции (2) в плазменном реакторе. Возможное образование примесей $MgCl_{2\text{конд}}$ в составе целевых продуктов $ZrO_2 - MgO$ может потребовать проведение их дополнительной термохимической обработки в воздушной среде.

Система $Zr - Al - Cl - O$

Реакция (3) как и реакция (1) не имеет термодинамических ограничений и может быть осуществлена с максимальным выходом целевого продукта $ZrO_2 - Al_2O_3$ в широком диапазоне температур при рассмотренных избытках окислителя (рис. 3).

Экспериментальное оборудование

Для проведения исследований получения оксида циркония ZrO_2 и композиций $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - Al_2O_3$ окислением дисперсного $ZrCl_4$ и его смесей с порошками соответственно магния и алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы использовали экспериментальную плазменную установку на базе электродугового генератора термической плазмы номинальной мощностью 25 кВт. Схема оборудования представлена на рис. 4.

Синтез нанопорошков в плазмохимической установке осуществлен при взаимодействии порошков сырья со струей кислородно-аргоновой плазмы (30 об. % O_2). В объеме реактора происходит испа-

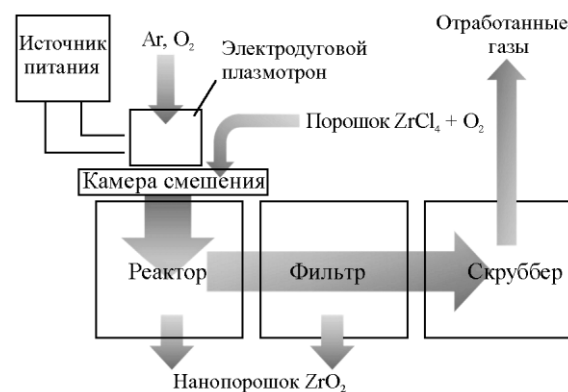


Рис. 4. Схема экспериментальной плазмохимической установки.

рение и химическое превращение исходного сырья с последующим формированием наночастиц в результате конденсации из газовой фазы. Образовавшиеся наночастицы целевого продукта осаждаются на стенках реактора и на фильтре. После удаления с рабочих поверхностей нанопорошок собирается в приемных бункерах.

Исходное сырье

Исходное сырье в экспериментах — порошки хлорида циркония $ZrCl_4$ (размер частиц < 63 мкм), магния (< 63 мкм), алюминия АСД-4 (< 30 мкм). Смеси порошков приготавливали в атриторе. Размол, рассев и смешение хлорида циркония с другими порошками осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Окислитель в процессе плазмохимического синтеза — кислород, входящий в состав плазмообразующего газа (смесь $Ar + O_2$ при 30 об. % O_2) и транспортирующего газа. Влажность используемой смеси газов соответствовала точке росы на уровне минус 30 – 35 °С.

Методика анализа полученных порошков

Полученные в экспериментах порошки собирали с поверхности плазменного реактора.

Физико-химический анализ полученных порошков включал:

— рентгенофазовый анализ (РФА), проведенный на дифрактометре RIGAKU Ultima – 4 в отфильтрованном излучении $Cu K_{\alpha}$ с высокоскоростным детектором D/teX, программным пакетом PDXL и банком данных PDF-2;

— измерение удельной поверхности порошков методом Брюнера – Эммета – Теллера (БЭТ) на анализаторе удельной поверхности и пористости Micromeritics TriStar 3000;

— измерение гранулометрического состава исходных и полученных порошков на анализаторе размера частиц методом лазерной дифракции Mastersizer 2000M;

— для контроля степени переработки сырья и определения наличия примесей частиц микронного диапазона размеров использовали метод разделения получаемого порошка на фракции при седиментации частиц из водной суспензии в поле действия гравитационных сил.

— сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) на микроскопе JSM-6700F (Jeol Company) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) на микроскопе Tecnai G2 F20 (FEI Company).

Условия проведения экспериментов

Основные параметры процесса окисления порошка $ZrCl_4$ и его смесей с порошками магния и алюминия в потоке термической плазмы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон изменения параметров плазменного процесса

Параметр	Значение
Плазмообразующий газ	$Ar + O_2$ (30 об. %)
Транспортирующий газ	O_2
Расход порошка $ZrCl_4$ и его смесей, г/мин	1,5 – 10,0
Соотношение O_2/Zr , моль/моль	15 – 100
Энтальпия плазменной струи, (кВт·ч)/нм ³	1,7 – 3,0

Результаты экспериментов и их обсуждение

Синтез ZrO_2

В результате выполненных экспериментов установлено, что при окислении хлорида циркония $ZrCl_4$ в потоке кислородно-аргоновой плазмы образуются полидисперсные порошки, в основном состоящие из наночастиц равноосной округлой формы. Характерная ПЭМ микрофотография полученных порошков представлена на рис. 5.

Объемная функция распределения частиц по размерам имеет по результатам измерений бимодальный характер, оставаясь практически неизменной для порошков с различной удельной поверхностью (рис. 6).

Моды функции распределения соответствуют размерам частиц 0,1 и 10 мкм. Сравнение этих результатов со средними размерами частиц, рассчитанными из измеренных величин удельной поверх-

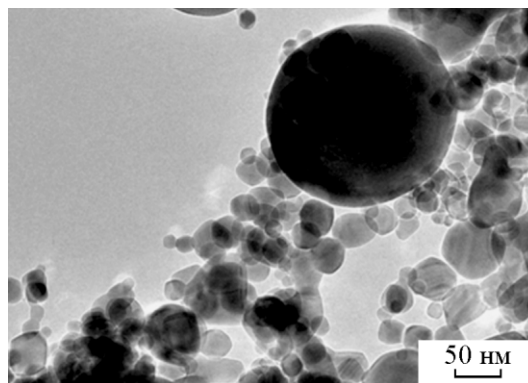


Рис. 5. ПЭМ порошка ZrO_2 с удельной поверхностью 21 м²/г.

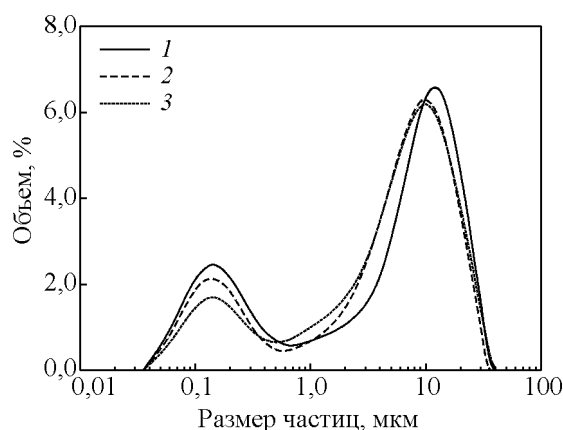


Рис. 6. Функции распределения наночастиц по объему для порошков с различной удельной поверхностью, $\text{м}^2/\text{г}$: 1 – 21, 2 – 25, 3 – 32.

ности, свидетельствует о большой степени агрегированности наночастиц в полученных порошках.

Из сравнения средних размеров частиц d_{32} , полученных из измеренных функции распределения ($d_{32\text{фр}} = 470 \text{ нм}$ и 640 нм) и удельной поверхности ($d_{32\text{уп}} = 21 \text{ нм}$ и 50 нм), следует, что измерения методом лазерной дифракции дают значительно большее значения среднего размера. Это различие может быть вызвано наличием устойчивых агрегатов из первичных наночастиц, не разрушающихся при воздействии ультразвукового поля при проведении анализа. Такие агрегаты имеют поверхность, мало отличающуюся от суммарной поверхности наночастиц, однако эквивалентный размер при светорассеянии, значительно превышает диаметр отдельной наночастицы. Жесткий каркас подобных агрегатов препятствует заполнению жидкостью всех пор при их нахождении в водной среде даже при воздействии ультразвука. Вследствие этого эффективная плотность агрегатов оказывается значительно меньше плотности оксида циркония и при седиментационной классификации порошков не происходит осаждения таких агрегатов в течение определенного промежутка времени.

Образование агрегатов обусловлено в первую очередь характером течения газодисперсного потока в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением, в котором более чем на порядок отличаются диаметры реактора и сопла плазматрона. Из расчетов полей температуры и скорости газа в таком реакторе следует [21], что течение в реакторе характеризуется наличием стационарных вихрей, находящихся в различных температурных зонах. Присутствие таких вихрей обусловлено наличием внезапного расширения потока при истечении плазмы в реактор, а также локализованным выходом

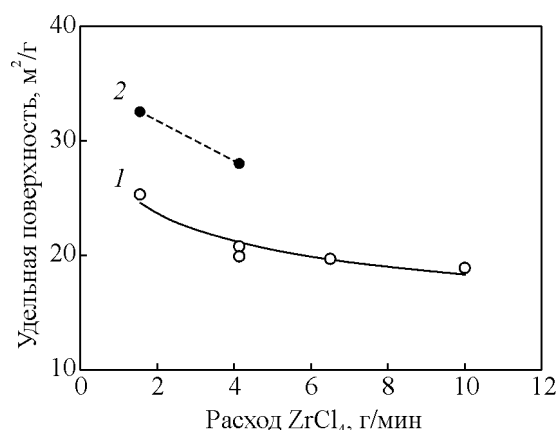


Рис. 7. Зависимость удельной поверхности порошка ZrO_2 от расхода ZrCl_4 при разной энтальпии плазменного потока, $(\text{кВт}\cdot\text{ч})/\text{нм}^3$: 1 – 2,8 – 3,0; 2 – 1,8 – 2,2.

газов из реактора. Наночастицы, вовлеченные в области вихревых течений, будут иметь увеличенное время пребывания в соответствующих температурных зонах. Столкновения наночастиц при температурах ниже температуры плавления ZrO_2 приводят к образованию агрегатов частиц к образованию спёсков неправильной формы. Природа образования агрегатов требует дополнительного изучения, при этом можно сказать, что также они могут образовываться при формировании (осаждении) слоя наночастиц на поверхности используемого реактора.

Удельная поверхность полученных порошков изменялась от 18 до $32 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему диаметру частиц $d_{32} = 58\text{--}33 \text{ нм}$. Увеличение расхода хлорида циркония также как энтальпии плазменного потока приводило к снижению величины удельной поверхности (рис. 7). Полученные зависимости согласуются с представлениями о коагуляционном механизме формирования наночастиц в плазменном процессе, согласно которому рост частиц происходит за счет случайных столкновений и слияния частиц, находящихся в жидкофазном состоянии. Средний размер частиц в таких условиях зависит от комплекса ct , где c — счетная концентрация частиц в газовой среде, t — время нахождения частицы в жидком состоянии. Увеличение расхода сырья и энтальпии потока приводят, соответственно, к росту счетной концентрации частиц и времени их пребывания в зоне реактора, где температура превышает температуру плавления ZrO_2 и обеспечивается слияние наночастиц при их столкновениях.

По результатам химического анализа полученные порошки содержат 0,25 – 0,75 масс. % хлора. Присутствие хлора в порошках обусловлено сорбцией молекулярного хлора, являющегося продуктом реакции окисления ZrCl_4 , на поверхности наночастиц

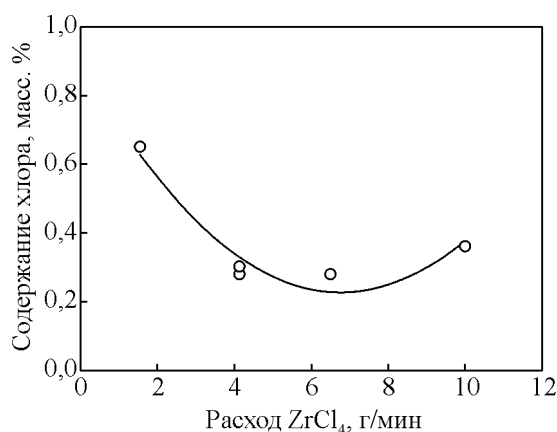


Рис. 8. Зависимость содержания хлора в порошках ZrO_2 от расхода $ZrCl_4$.

ZrO_2 . Зависимость содержания хлора в порошках от расхода хлорида циркония имеет экстремальный характер (рис. 8).

Установленный характер зависимости может быть пояснен следующим образом. Массовая доля сорбированного монослоя хлора на поверхности наночастиц, имеющих удельную поверхность $20 \text{ м}^2/\text{г}$, составляет приблизительно 2 %, что значительно превышает полученную в экспериментах. Поэтому при увеличении расхода $ZrCl_4$ и, соответственно, содержания свободного хлора в газообразных продуктах реакции будет возрастать и масса хлора, сорбированного на поверхности наночастиц.

Однако при увеличении расхода $ZrCl_4$ уменьшается удельная поверхность наночастиц и, соответственно, массовая доля молекул на их поверхности. Наложение разнонаправленных эффектов увеличения степени заполнения поверхности наночастиц молекулами хлора при снижении массовой доли поверхностных молекул с возрастанием расхода $ZrCl_4$ обуславливает экстремальный характер рассматриваемой зависимости.

Полученные в экспериментах нанопорошки представляют смесь моноклинной и тетрагональных модификаций оксида циркония, при этом в диапазоне изменения удельной поверхности порошков $21 - 32 \text{ м}^2/\text{г}$ не отмечено ее влияния на фазовый состав. Содержания тетрагональной и моноклинной модификаций приблизительно одинаково, соотношения между ними составляет 55:45.

В результате термообработки порошка с удельной поверхностью $21 \text{ м}^2/\text{г}$ в воздушной среде при температуре 1000°C в течение 3 часов происходит существенное изменение фазового состава — тетрагональная модификация переходит в моноклинную, содержание которой возрастает с 45 до 90 % (рис. 9),

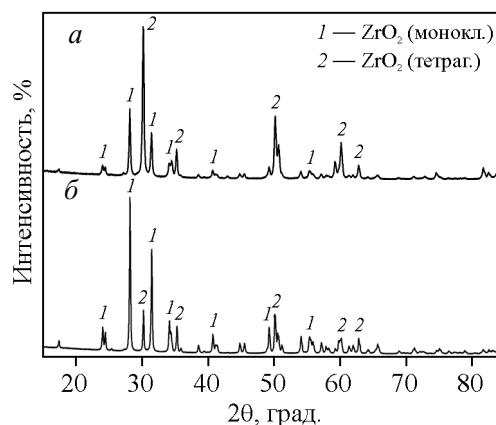


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы: а — исходного порошка ZrO_2 , б — порошка, полученного в результате термообработки.

происходит значительное уменьшение удельной поверхности до $8 \text{ м}^2/\text{г}$.

Синтез композиции $ZrO_2 - MgO$

При окислении порошковой смеси $ZrCl_4 + Mg$ в потоке кислородно-аргоновой плазмы получены нанопорошки композиции $ZrO_2 - MgO$ (10 мол. %), морфология и величина удельной поверхности которых аналогичны характеристикам нанопорошков ZrO_2 , полученных при соответствующих параметрах проведения процесса.

Фазовый состав полученного порошка композиции $MgO - ZrO_2$ характеризуется присутствием фазы с кубической структурой, идентифицированной как $Zr_{0,875}Mg_{0,125}O_{1,875}$ (рис. 10а). В малых количествах в порошке присутствует тетрагональная модификация ZrO_2 и гексагидрат хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. В соответствии с представленным выше термоди-

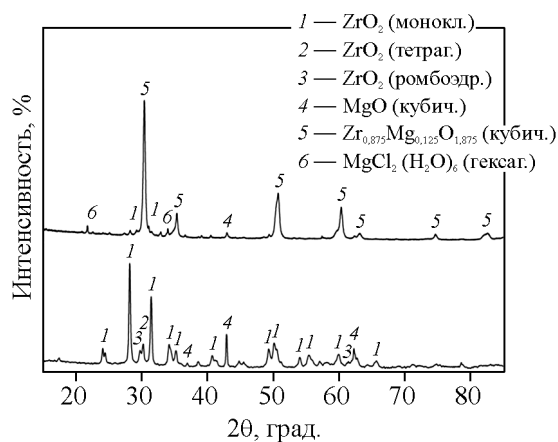


Рис. 10. Рентгеновские дифрактограммы: а — исходного порошка композиции $MgO - ZrO_2$, б — порошка, полученного в результате термообработки.

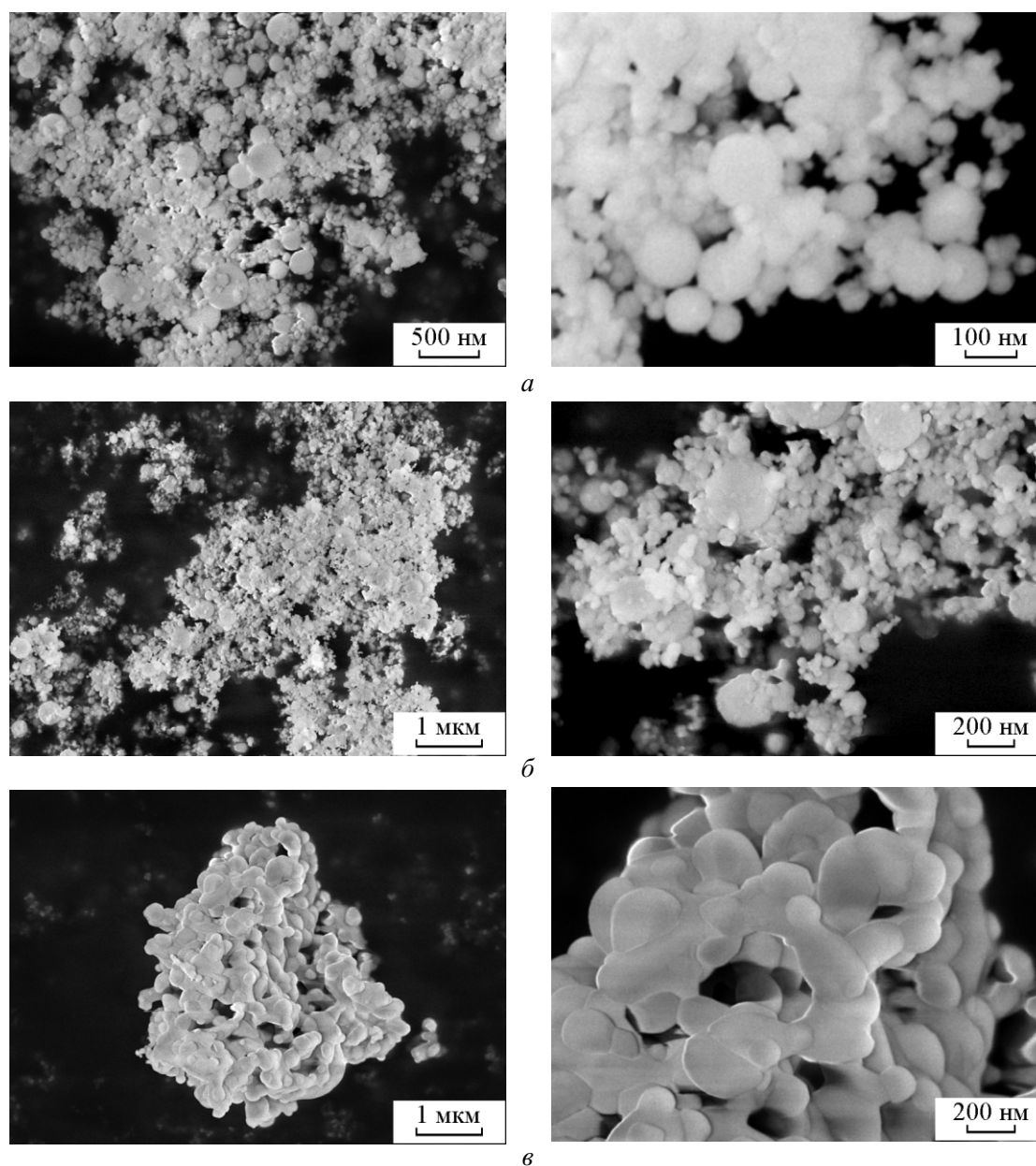


Рис. 11. СЭМ нанопорошка $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$: а — исподный; б, в — после термообработки при 1100 и 1300 °С, соответственно.

намическим анализом системы присутствие гексагидрат хлорида магния обусловлено взаимодействием оксида магния с хлором или конденсацией паров MgCl_2 в плазменном реакторе и последующей гидратацией парами воды при контакте с воздухом.

В результате термообработки порошка композиции $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ с удельной поверхностью $24 \text{ м}^2/\text{г}$ в воздушной среде при температурах 1300 – 1400 °С в течение 3 ч происходит существенное изменение фазового состава — кубическая фаза $\text{Zr}_{0,875}\text{Mg}_{0,125}\text{O}_{1,875}$ разрушается с образованием моноклинной модификации ZrO_2 с небольшим содержанием также

тетрагональной и ромбоэдрической фазы, а также кубической модификации MgO (рис. 10б), значение удельной поверхности после обработки при указанных температурах падает до величин 0,25 – 0,17 $\text{м}^2/\text{г}$.

Синтез композиции $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Синтез наноразмерной композиции $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (30 масс. %) осуществлен при окислении смеси порошков металлического алюминия и тетрахлорида циркония в потоке кислородно-аргоновой плазмы.

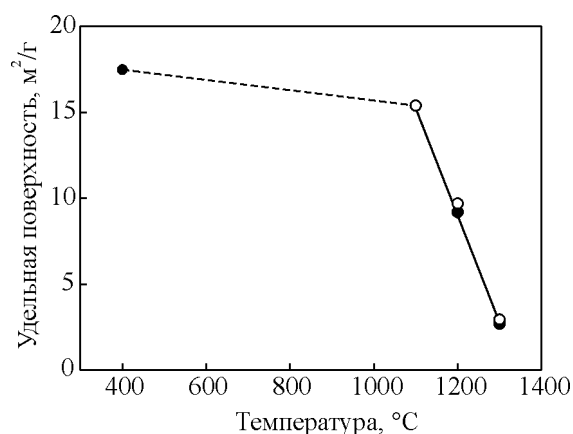


Рис. 12. Зависимость удельной поверхности нанопорошков композиции $ZrO_2-Al_2O_3$ от температуры термообработки.

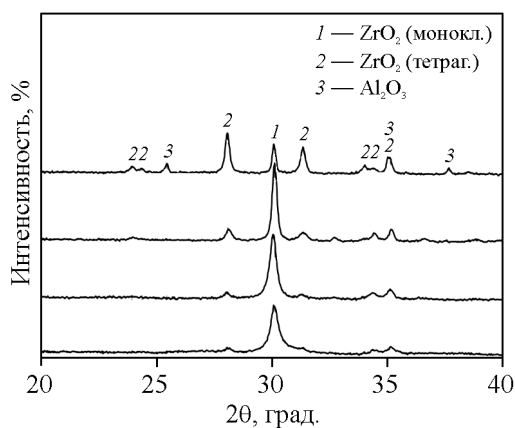


Рис. 13. Фазовый состав нанопорошков композиции $ZrO_2-Al_2O_3$ после термообработки с различной температурой.

Полученные нанопорошки композиций $ZrO_2-Al_2O_3$ имели удельную поверхность $17 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц 65 нм . По результатам электронной микроскопии нанопорошки состоят из частиц с формой близкой к сферической, размер которых находится в диапазоне $10-300 \text{ нм}$ (рис. 11а).

Полученные продукты представлены тетрагональной структурой ZrO_2 с примесью моноклинной при отсутствии каких-либо структур Al_2O_3 (рис. 2). Известно, что при высоких температурах Al_2O_3 в кристаллическом состоянии обладает очень ограниченной растворимостью в решетке ZrO_2 [10].

В свою очередь, в аналогичных условиях диоксид циркония в кристаллическом состоянии и твердые растворы частично-стабилизированного диоксида циркония, такие как $ZrO_2(Y)$, также обладают малой растворимостью в решетке Al_2O_3 [22].

В [12] установлено, что в нанокристаллических системах $ZrO_2-Al_2O_3$ на основе ZrO_2 второй компонент Al_2O_3 , нерастворимый в крупнокристаллическом состоянии, способствует образованию неравновесного твердого раствора $ZrO_2(Al)$ с тетрагональной структурой стабильного по отношению к превращению тетрагональной структуры в моноклинную. Этим размерным эффектом можно объяснить фазовый состав полученного в проведенных экспериментах нанопорошка системы $ZrO_2-Al_2O_3$.

В экспериментах по термообработке нанопорошков композиции $ZrO_2-Al_2O_3$ получено, что при температурах выше 1100°C наблюдается сильное уменьшение удельной поверхности порошков, вызванное увеличением размеров частиц и их спеканием с образованием объемных пористых структур (рис. 11, 12). Увеличение размеров частиц при спекании нивелирует указанный выше размерный эффект стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 за счет растворения Al_2O_3 и приводит к увеличению содержания моноклинной модификации ZrO_2 и появлению фазы Al_2O_3 при возрастании температуры и вызванному этим росту размеров частиц (рис. 13).

Выводы

Получены нанопорошки диоксида циркония ZrO_2 и композиций ZrO_2-MgO и $ZrO_2-Al_2O_3$ при окисления дисперсного тетрахлорида циркония $ZrCl_4$ и его смесей с металлами (Mg, Al) кислородом в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением на базе электродугового плазмотрона. Изменение расхода $ZrCl_4$ и энтальпии потока плазмы позволяет получать нанопорошки с удельной поверхностью в диапазоне $18-32 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц $33-58 \text{ нм}$. Установлено, что получаемые нанопорошки являются полидисперсными и состоят из равноосных частиц, находящихся как в свободном виде, так и в виде жестких агрегатов. Нанопорошки ZrO_2 содержат $0,25-0,75 \text{ масс. \%}$ хлора, зависимость содержания хлора в порошках от расхода хлорида циркония имеет экстремальный характер.

Полученные нанопорошки ZrO_2 представляют смесь с приблизительно равным содержанием моноклинной и тетрагональных модификаций диоксида циркония, при этом в диапазоне изменения удельной поверхности порошков $21-32 \text{ м}^2/\text{г}$ не отмечено ее влияния на фазовый состав.

При окислении смеси $ZrCl_4 + Mg$ в потоке кислородно-аргоновой плазмы получены нанопорошки композиции ZrO_2-MgO (10 мол. %). Фазовый состав

полученного порошка композиции MgO-ZrO_2 характеризуется присутствием фазы с кубической структурой, идентифицированной как $\text{Zr}_{0,875}\text{Mg}_{0,125}\text{O}_{1,875}$.

При окислении смеси $\text{ZrCl}_4 + \text{Al}$ синтезированы нанопорошки композиции $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (30 масс. %), фазовый состав которых представлен тетрагональной структурой ZrO_2 с примесью моноклинной при отсутствии каких-либо фаз Al_2O_3 , что может быть объяснено образованием в результате размерного эффекта неравновесного твердого раствора раствора $\text{Zr} - \text{Al} - \text{O}$ с тетрагональной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №13-03-00733.

Литература

1. Витязь П.П., Ермоленко И.Н., Федорова И.Л. и др. Керамика из диоксида циркония. Порошковая металлургия, 1989, № 12, с. 45 – 50.
2. Nielsen R. Zirconium and zirconium compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000 doi:10.1002/14356007.a28_543.
3. Цао Г., Ин Ван. Наноструктуры и наноматериалы: синтез, свойства и применение. М.: Научный мир, 2012, 515 с.
4. Быков Ю., Карпукхин С. Конструкционные наноматериалы, структура, свойства, способы получения. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012, 84 с.
5. Азаренков Н.А. и др. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. М.: Либроком, 2012, 368 с.
6. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010, 456 с.
7. Grabis J., Kuzjukevics A., Rasmane D., Morgensen M., Linderth S. Preparation of nanocrystalline YSZ powders by plasma technique. J. Mater. Sci., 1998, v. 33, p. 723 – 728.
8. Taegong Ryu et al. Synthesis of Ytria-Stabilized Zirconia Nanopowders by a Thermal Plasma Process. J. Am. Ceram. Soc., 2010, v. 93, no. 10, p. 3130 – 3135.
9. Jayakumar S., Ananthapadmanabhan P.V., Perumal K., Thiagarajan T.K., Mishra S.C., Su L.T., Tok A.I.Y., Guo J. Characterization of nano-crystalline ZrO_2 synthesized via reactive plasma processing. Materials science and engineering, 2011, v. 176, issue 12, p. 894 – 899.
10. Добровольская Т.Н., Овсянников Н.А., Кузнецов А.И., Грузин М.В., Егоров К.Г. Способ получения ультрадисперсных оксидов элементов Патент РФ № 2073638, МПКС01В13/00. Опубликовано 20.02.1997 г.
11. Галкин Н.П., Туманов Ю.Я., Бутылкин Ю.П., Коробцев В.П., Хохлов В.А., Батарев Г.А. Способ получения тонкодисперсных порошков тугоплавких оксидов металлов Авт. свид. СССР № 452177, МПК C01G1/02. Опубликовано 30.10.1988 г.

12. Королёв П.В., Кульков С.Н.. Микроструктура и фазовый состав ультрадисперсного плазмохимического порошка $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Перспективные материалы, 1998, № 1, с. 67 – 72.
13. Берестенко В.И., Торбов В.И., Торбова О.Д. Получение ультрадисперсных порошков диоксида циркония в плазме СВЧ разряда. Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по плазмохимии, г. Днепропетровск, 5 – 8 июня, 1984 г., М.: Наука, с. 59 – 60.
14. Троицкий В.Н., Куркин Е.Н., Торбов В. И. и др. Фазовый состав ультрадисперсного диоксида циркония. Неорганические материалы, 1994, т. 30, № 11, с. 1436 – 1441.
15. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Плазменная установка для получения нанопорошков Патент РФ № 2311225, МПК В 01 J 19/00. Опубликовано 27.11.2007.
16. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1980, 328 с.
17. Лукашов В.П., Вашенко С.П. Новые рубежи плазмотронов. Наука из первых рук, 2010, т. 32, № 2, с. 20 – 21.
18. Низкотемпературная плазма: Т.17 : Электродуговые генераторы термической плазмы. Под ред. М.Ф. Жукова. Новосибирск: Наука, 1999, 712 с.
19. Plasma Torches by Westinghouse Plasma Corporation. Режим электронного доступа — <http://www.alternrg.com/wp-content/uploads/2012/11/WPC-Plasma-Torches-Eng-Email-Feb-2012.pdf>
20. Трусев Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах. III Международный симпозиум “Горение и плазмохимия”. 24–26 августа 2005. Алматы, Казахстан. Алматы: Казак университеті, 2005, с. 52 – 57.
21. Самохин А.В., Поляков С.Н., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. Часть 1. Постановка задачи, моделирование теплопереноса в реакторе. Физика и химия обработки материалов, 2000, №6, с. 40 – 46.
22. Apler A. M. Science ceramics. V. 3, Ed. G.H. Stewart. London: AcademicPress, 1967, 339 p.

References

1. Vityaz' P.P., Ermolenko I.N., Fedorova. I.L., etc. Kерамика из диоксида tsirkoniya [Ceramics from zirconium dioxide]. Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy, 1989, no. 12, pp. 45 – 50.
2. Nielsen R. Zirconium and zirconium compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000. doi:10.1002/14356007.a28_543.
3. Tsao G., In Van. Nanostrukturny i nanomaterialy: sintez, svojstva i primenenie [Nanostructure and nanomaterials: synthesis, properties and application]. Nauchnyj mir — Scientific world, 2012, 515 p.
4. Bykov Yu., Karpukhin S. Konstruktsionnye nanomaterialy, struktura, svojstva, sposoby polucheniya.

- [Constructional nanomaterials, structure, properties, production methods]. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012, 84 p.
5. Azarenkov N.A., etc. Nanostrukturnye pokrytiya i nanomaterialy: Osnovy polucheniya. Svoystva. Oblasti primeneniya. Osobennosti sovremennogo nanostruktur-nogo napravleniya v nanotekhnologii [Nanostructural coatings and nanomaterials: obtaining fundamental. Properties. Application ranges. Specifications of modern nanostructural trend in nanotechnology]. Librocom, 2012, 368 p.
 6. Eliseev A.A., Lukashin A.V. Funktsional'nye nano-materialy. [Functional nanomaterials]. Fizmatlit Publ., 2009, 456 p.
 7. Grabis J., Kuzjukevics A., Rasmane D., Morgensen M., Linderth S. Preparation of nanocrystalline YSZ powders by plasma technique. J. Mater. Sci., 1998, vol. 33, pp. 723 – 728.
 8. Taegong Ryu, Young Joon Choi, Suhyun Hwang, Hong Yong Sohn and Insoo Kim. Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nanopowders by a Thermal Plasma Process, J. Am. Ceram. Soc., 2010, vol. 93, no. 10, pp. 3130 – 3135.
 9. Jayakumar S., Ananthapadmanabhan P.V., Perumal K., Thiyagarajan T.K., Mishra S.C., Su L.T., Tok A.I.Y., Guo J. Characterization of nano-crystalline ZrO₂ synthesised via reactive plasma processing. Materials science and engineering, 2011, vol. 176, issue 12, pp. 894 – 899.
 10. Dobrovol'skaya T.N., Ovsiannikov N.A., Kuznetsov A.I., Gruzin M.V., Egorov K.G. Sposob polucheniya ul'tradispersnykh oksidov ehlementov [Production method of ultradisperse elements oxides]. Patent RF 2073638, MPK C01B13/00, publ. 20.02.1997.
 11. Galkin N.P., Tumanov Yu.Ya., Butylkin Yu.P., Korobtsev V.P., Khokhlov V.A., Batayev G.A. Sposob polucheniya tonkodispersnykh poroshkov tugoplavkikh okislov metallov [Production method of ultrafine powders of refractory metals oxides]. USSR copyright certificate no. 452177, MPK S01G1/02, publ. 30.10.1988.
 12. Korolyov P.V., Kul'kov S.N. Mikrostruktura i fazovyy sostav ul'tradispersnogo plazmokhimicheskogo poroshka ZrO₂(Y) [Microstructure and phase composition of ultradisperse plasmachemical powder ZrO₂(Y)]. Perspektivnye materialy — Journal of advanced materials (in Rus), 1998, no. 1, pp. 67 – 72.
 13. Berestenko V.I., Torbov V.I., Torbova O.D. Poluchenie ul'tradispersnykh poroshkov dioksida tsirkoniya v plazme SVCH razryada [Reception of ultradisperse zirconium dioxide powders in microwave plasma discharge]. Tezisy dokladov IV Vsesoyuznogo simpoziuma po plazmokhimii [Theses of reports IV All-Union symposium on plasma chemistry], Dnepropetrovsk, 5 – 8 of June 1984, M.: Nauka, pp. 59 – 60.
 14. Troitskiy V.N., Kurkin E.N., Torbov V. I. etc. Fazovyy sostav ul'tradispersnogo dioksida tsirkoniya [Phase composition of ultradisperse zirconium dioxide]. Neorganicheskie materialy — Inorganic materials, 1994, vol. 30, no. 11, p. 1436 – 1441.
 15. Alekseev N.V., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V. Plazmennaya ustanovka dlya polucheniya nanoporoshkov [Plasma system for nanopowder production]. Patent RF 2311225, MPK B 01 J 19/00, publ. 27.11.2007.
 16. Zelikman A.N. Metallurgiya redkikh metallov [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1980, 328 p.
 17. Lukashov V.P., Vashhenko S.P. Novye rubezhi plazmotronov [New advances of plasmotrons]. Nauka iz pervykh ruk — Science first hand, 2010, no. 2 (32), pp. 20 – 21.
 18. Zhukov M.F. Nizkotemperaturnaya plazma, T. 12: Ehlektrodugovye generatory termicheskoy plazmy [Low-temperature plasma, V. 12: Electroarc generators of thermal plasma], Novosibirsk, Nauka Publ., 1999, 712 p.
 19. Plasma Torches by Westinghouse Plasma Corporation. Mode The electronic Access — <http://www.alternrg.com/wp-content/uploads/2012/11/WPC-Plasma-Torches-Eng-Email-Feb-2012.pdf>
 20. Trusov B.G. Programmnaya sistema TERRA dlya modelirovaniya fazovykh i khimicheskikh ravnovesij pri vysokikh temperaturakh [The TERRA program system for modelling of phase and chemical equilibriums at heats]. III Mezhdunarodnyj simpozium Gorenje i plazmokhimiya [International symposium Combustion and plasma chemistry]. 24 – 26 August 2005. Almaty, Kazakhstan, Kazakh University Publ., 2005, pp. 52 – 57.
 21. Samokhin A.V., Polyakov S.N., Alekseev N.V., Tsvetkov Yu.V. Modelirovanie protsessa sinteza nanoporoshkov v plazmennom reaktore strujnogo tipa. CHast' 1. Postanovka zadachi, modelirovanie teploperenosa v reaktore [Modelling of nanopowder synthesis process in the jet-stream type of plasma reactor. Part 1. Problem statement, modelling of heat-transfer in the reactor]. Fizika i khimiya obrabotki materialov — Physics and chemistry of materials treatment (in Rus), 2000, no. 6, pp. 40 – 46.
 22. Apler A.M. Science ceramics, vol. 3, ed. Stewart G.H. Academic Press, London, 1967, 339 p.

Статья поступила в редакцию 27.11.2014 г.

Самохин Андрей Владимирович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области плазмохимических процессов и аппаратов. E-mail: samokhin@imet.ac.ru.

Синайский Михаил Александрович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), младший научный сотрудник, специалист в области плазмохимических процессов и аппаратов, анализа нанопорошков. E-mail: sinaisky@imet.ac.ru.

Алексеев Николай Васильевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук, специалист в области плазмохимических процессов и аппаратов. E-mail: nvalexeev@yandex.ru.

Ризаханов Ражудин Насрединович — Государственный научный центр Российской Федерации — федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский центр имени М.В. Келдыша (125438, Г. Москва, Онежская ул., д. 8), кандидат физико-математических наук, профессор, начальник “Центра по применению нанотехнологий в энергетике и электроснабжении космических систем”, специалист в области физики плазмы, нанотехнологий и наноматериалов. E-mail: rn_rizakhanov@kerc.msk.ru

Цветков Юрий Владимирович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), доктор технических наук, профессор, академик РАН, заведующий лабораторией, специалист в области плазменной металлургии. E-mail: tsvetkov@imet.ac.ru.

Литвинова Ирина Сергеевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), инженер-исследователь, специалист в области физико-химических методов анализа порошковых материалов. E-mail: litv@imet.ac.ru.

Бармин Александр Александрович — Государственный научный центр Российской Федерации — федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский центр имени М.В. Келдыша (125438, Г. Москва, Онежская ул., д. 8), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник “Центра по применению нанотехнологий в энергетике и электроснабжении космических систем”, специалист в области нанотехнологии и наноматериалов. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Synthesis of nanosized zirconium dioxide powders and compositions on its base in thermal DC plasma

A. V. Samokhin, M. A. Sinayskiy, N. V. Alexeev, R. N. Rizakhanov,
Yu. V. Tsvetkov, I. S. Litvinova, A. A. Barmin

The nanopowders of ZrO_2 , $ZrO_2 - MgO$ and $ZrO_2 - Al_2O_3$ compositions are received in the executed researches of oxidation of disperse $ZrCl_4$ and its mixes with metals (Mg, Al) by oxygen in the plasma reactor with confined plasma jet flow on the base of electroarc plasma generator. Change of $ZrCl_4$ rate and plasma stream enthalpy allows to receive nanopowders with specific surface area of $18 - 32 \text{ m}^2/\text{g}$ ($D_{av} = 58 - 33 \text{ nm}$). Receivable nanopowders are polydisperse and consist of round shape equiaxial particles, they contain $0.25 - 0.75 \text{ wt. \%}$ of chlorine. Dependence of the chlorine content in powders from the zirconium chloride rate has extreme character. Received ZrO_2 nanopowders represent a mix of monoclinic and tetragonal zirconium dioxide modifications with approximately equal content. Nanopowders of $ZrO_2 - MgO$ composition (10 mole %) are received at the oxidation of $ZrCl_4$ and Mg mix in a stream of oxygen-argon plasma, they are characterized by phase with the cubic structure identified as $Zr_{0.875}Mg_{0.125}O_{1.875}$. Nanopowders of $ZrO_2 - Al_2O_3$ compositions (30 w. %) are synthesized at oxidation of $ZrCl_4$ and Al mix, their phase composition is presented by tetragonal ZrO_2 structure with impurity of monoclinic phase at the absence of any Al_2O_3 phases, that can be explained with formation of non-equilibrium $Zr - Al - O$ solid solution with tetragonal structure as a result of dimensional effect.

Keywords: nanopowder, plasmachemical synthesis, plasma reactor, thermal plasma, zirconium dioxide, zirconium tetrachloride, oxidation, magnesium oxide, aluminium oxide.

Samokhin Andrey — Baikov Institute of metallurgy and materials science, Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), PhD (Eng), senior scientific researcher, specialist in plasma chemical processes and devices. E-mail: samokhin@imet.ac.ru.

Sinayskiy Mikhail — Baikov Institute of metallurgy and materials science, Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), junior scientific researcher, specialist in plasmachemical processes and devices, nanopowder analysis. E-mail: sinaisky@imet.ac.ru.

Alekseev Nikolay — Baikov Institute of metallurgy and materials science, Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), PhD (Eng), leading scientific researcher, specialist in plasma chemical processes and devices. E-mail: nvalxeev@yandex.ru.

Rizakhanov Razhudin — The State science centre of the Russian Federation — The federal state unitary enterprise “Keldysh Research Center” (Russia, 125438, Moscow, Onejskaya street, 8), PhD (Eng), professor, chief of the Center on application nanotechnologies in energetics and power supply of space systems, specialist in physics of plasma, nanotechnologies and nanomaterials. E-mail: rn_rizakhanov@kerc.msk.ru.

Tsvetkov Jury — Baikov Institute of metallurgy and materials science, Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), academician of RAS, head of laboratory Plasma processes in metallurgy and metals treatment, specialist in plasma metallurgy. Address: e-mail: tsvetkov@imet.ac.ru.

Litvinova Irina — Baikov Institute of metallurgy and materials science, Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), engineer-researcher, specialist in physical and chemical methods of the powder materials analysis. E-mail: litv@imet.ac.ru.

Barmin Alexander — The State science centre of the Russian Federation — The federal state unitary enterprise “Keldysh Research Center” (Russia, 125438, Moscow, Onejskaya street, 8), PhD (Eng), leading scientific researcher of Center on application nanotechnologies in energetics and power supply of space systems, specialist in nanotechnologies and nanomaterials. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.